

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

25.01.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 1 月 2 7 日
Date of Application:

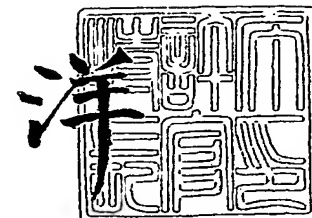
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 1 8 8 7 7
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 1 8 8 7 7]

出 願 人 キヤノン株式会社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 2 月 2 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 259536
【提出日】 平成16年 1月27日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 B44C 3/00
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 【氏名】 佐藤 公一
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 【氏名】 中澤 郁郎
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 【氏名】 東 隆司
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 【氏名】 須田 栄
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 【氏名】 池上 正幸
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 【氏名】 椿 圭一郎
【特許出願人】
 【識別番号】 000001007
 【氏名又は名称】 キヤノン株式会社
 【代表者】 御手洗 富士夫
【代理人】
 【識別番号】 100069017
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 渡辺 徳廣
 【電話番号】 03-3918-6686
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 015417
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9703886

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

3次元構造体の製造方法であって、ブロックポリマーと液媒体を含有する液体組成物を用意する工程と、前記液体組成物に刺激を与えて前記ブロックポリマーを変性することにより3次元構造体を形成する工程とを有することを特徴とする3次元構造体の製造方法。

【請求項 2】

前記ブロックポリマーを変性させた後に、前記液体組成物を固化する工程を更に有することを特徴とする請求項1記載の3次元構造体の製造方法。

【請求項 3】

前記ブロックポリマーは両親媒性であり、かつミセルを形成することを特徴とする請求項1または2記載の3次元構造体の製造方法。

【請求項 4】

前記液体組成物を飛翔させて前記3次元構造体を形成する工程を更に有することを特徴とする請求項1乃至3のいずれかの項に記載の3次元構造体の製造方法。

【請求項 5】

前記ブロックポリマーにより機能性物質が内包されていることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかの項に記載の3次元構造体の製造方法。

【請求項 6】

前記ブロックポリマーが、アルケニルエーテルからなるモノマー単位の繰り返し構造を有する請求項1乃至5のいずれかの項に記載の3次元構造体の製造方法。

【請求項 7】

3次元構造体の製造装置であって、ブロックポリマーと液媒体を含有する液体組成物に刺激を与えて前記ブロックポリマーを変性させることにより、3次元構造体を形成する手段を有することを特徴とする3次元構造体の製造装置。

【請求項 8】

3次元構造体を製造するための液体組成物であって、刺激に対して変性可能なブロックポリマーと、液媒体とを含有することを特徴とする液体組成物。

【請求項 9】

刺激に対して変性可能なブロックポリマーにより構成される3次元構造体。

【書類名】明細書

【発明の名称】3次元構造体の製造方法および製造装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、3次元構造体の製造方法および製造装置に関し、特に機能デバイス作成工程あるいはラピッドプロトタイピング等に用いられる3次元パターン形成方法または3次元造型方法及びその材料、装置に関する。

【背景技術】

【0002】

マイクロメカニクスを利用したデバイスの作成あるいはこれまでの半導体や表示素子に用いるアクティブデバイスの作成において、立体的な3次元のパターンを形成する方法として、スピンコーティング、パターン露光を利用しエッチングするといった工程が行われている。また、最近では微細なインクジェット技術を用いて直接に3次元のパターン形成を行うことなども知られてきている。

【0003】

また、いわゆる金型を用いなくても大きな造型物を作成する技術として、光造型技術や液体ジェット技術（特許文献1参照）を用いた3次元造型技術による、主にラピッドプロトタイピングを目的とした技術開発も盛んになってきている。

【特許文献1】特開平05-279436号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、上記の従来の3次元パターン形成方法または3次元造型方法等の3次元構造体の製造方法では、未だコスト的あるいは性能的に十分でない場合もあり、限られたユーザーが利用するにとどまっており、更なる技術レベルの向上が求められているのが現状である。

【0005】

本発明は、このような背景技術に鑑みてなされたものであり、ブロックポリマーと液媒体を含有する液体組成物を変性することにより、3次元構造体を容易に製造する方法を提供するものである。

【0006】

また、本発明は、ブロックポリマーと液媒体を含有する液体組成物を変性することにより3次元構造体を製造する装置を提供するものである。

また、本発明は、変性可能なブロックポリマーと液媒体を含有する液体組成物およびその組成物から形成された3次元構造体を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

すなわち、本発明の第一は、3次元構造体の製造方法であって、ブロックポリマーと液媒体を含有する液体組成物を用意する工程と、前記液体組成物に刺激を与えて前記ブロックポリマーを変性することにより3次元構造体を形成する工程とを有することを特徴とする3次元構造体の製造方法である。

【0008】

前記ブロックポリマーを変性させた後に、前記液体組成物を固化する工程を更に有することが好ましい。

前記ブロックポリマーは両親媒性であり、かつミセルを形成することが好ましい。

前記液体組成物を飛翔させて前記3次元構造体を形成する工程を更に有することが好ましい。

前記ブロックポリマーにより機能性物質が内包されていることが好ましい。

前記ブロックポリマーが、アルケニルエーテルからなるモノマー単位の繰り返し構造を有することが好ましい。

【0009】

本発明の第二は、3次元構造体の製造装置であって、ブロックポリマーと液媒体を含有する液体組成物に刺激を与えて前記ブロックポリマーを変性させることにより、3次元構造体を形成する手段を有することを特徴とする3次元構造体の製造装置である。

【0010】

本発明の第三は、3次元構造体を製造するための液体組成物であって、刺激に対して変性可能なブロックポリマーと、液媒体とを含有することを特徴とする液体組成物である。

本発明の第四は、刺激に対して変性可能なブロックポリマーにより構成される3次元構造体である。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、ブロックポリマーと液媒体を含有する液体組成物を変性することにより、3次元構造体を容易に製造する方法を提供することができる。

また、本発明は、ブロックポリマーと液媒体を含有する液体組成物を変性することにより3次元構造体を製造する装置を提供することができる。

また、本発明は、変性可能なブロックポリマーと液媒体を含有する液体組成物およびその組成物から形成された3次元構造体を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の第一は、変性可能な液体組成物を用いる3次元構造体の造型方法において、ブロックポリマーを液媒体中に含む液体組成物を変性することを特徴とする3次元構造体の形成方法である。

【0013】

変性可能な液体組成物を用いる造型方法としては、マイクロメカニクスを利用したデバイスの作成あるいはこれまでの半導体や表示素子に用いるアクティブデバイスの作成において、立体的な3次元のパターンを形成する方法、またいわゆる金型を用いず、大きな造型物を作成する技術として、光造型技術や液体ジェット技術（特開平05-279436）を用いた3次元造型技術による、主にラピッドプロトタイピングを目的とした3次元造型技術が代表的であり、本発明においても光造型技術や液体ジェット技術を用いた3次元造型方法が好ましく用いられる。そのような光造型方法、装置の具体例としては、（株）ディーメックの光造型装置SCS-8000、SCS-3000等が知られている。またインクジェット技術をベースにしたいわゆる液体吐出法による3次元造型方法、装置としては、サーモジェット3Dプリンター、インヴィジョン3Dプリンター等が知られている。

【0014】

そのような型を用いない立体物造型方法において、液体組成物を光あるいはその他の外部場によって変性、固化することによって立体物を形成する。光造型における典型的な例としては、前述したような光硬化が可能な液体組成物を浴槽に充填し、目的とする立体物を形成するための相当個所にレーザー光あるいは紫外光を照射し、該当部分の液体組成物が硬化することによって硬化された立体物が形成され、周辺の未硬化液体組成物を除去することにより目的とする立体物を得ることができる。本発明では、このような液体組成物中の構成成分としてブロック共重合体あるいはブロックコポリマーと呼ばれもするブロックポリマーを含有する液体組成物を用いることが特徴である。

【0015】

本発明で用いられるブロックポリマーは、ブロックポリマーまたはブロックコポリマーと呼ばれる、異なるセグメント構造のポリマーが一つの鎖状に共有結合で結合したポリマーである。また、本発明ではグラフトポリマーを用いてもよく、グラフトポリマーは異なるセグメント構造のポリマーがT字状に共有結合したポリマーである。本発明に用いることができるブロックポリマーとして、具体的な例をあげると、アクリル、メタクリル系プ

ロックポリマー、ポリスチレンと他の付加重合系または縮合重合系のブロックポリマー、ポリオキシエチレン、ポリオキシアルキレン、ポリアルケニルエーテル等のブロックを有するブロックポリマーなど、従来から知られているブロックポリマーを用いることもできる。本発明において、ブロックポリマーはAB、ABA、ABD等のブロック形態がより好ましい。A、B、Dはそれぞれ異なるブロックセグメントを示す。

【0016】

また、本発明では、ブロックポリマーが、あるポリマー鎖にT字状に結合してグラフトポリマーとなっていてよい。また、ブロックポリマーの各セグメントは共重合セグメントであってもよいし、その共重合の形態は限定されず、例えばランダムセグメントであってもグラジュエーションセグメントであってもよい。

【0017】

本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、ブロックポリマーを含有する液体組成物を上記した造型方法において用い、ブロックポリマーの性質に由来する変性特性を用いることで極めて良好に3次元のパターンを形成できることを見出した。ブロックポリマーは異なる2種以上ブロックセグメントを有することで各セグメントの物性あるいは特性の機能分離が明確であり各種機能材料として好適であるが、特に液体組成物を上記した造型方法において用いる場合、極めて優れた特性を発揮することができ、優れた3次元パターン形成方法を実現することができる。

【0018】

また好ましくは、両親媒性のブロックポリマーを用い、該ポリマーが形成するミセル構造を少なくとも変性の前後の片方で用いることが好ましい。もちろん変性の前後共に用いても良い。好ましくは液体組成物が変性または固化し立体物へ変化したところあるいは立体物への変化の過程でミセル構造を形成していることである。また、本発明者らは立体形成時にミセル状態を利用することでその特徴的な粘弾性特性が立体形成に極めて好適であることも見出した。

【0019】

立体形成時の粘弾性特性として好ましい範囲は、 G' （貯蔵弾性率を示す）で $10^{-1} \sim 10^8$ Pa、 G'' （損失弾性率を示す）で $10^{-1} \sim 10^8$ Paであり、より好ましくは G' で $10^2 \sim 10^7$ Pa、 G'' で $10^2 \sim 10^7$ Paである。立体形成時に G' 、 G'' ともに 10^8 Paを超えると歪な形状しか形成できなかったり、 G' 、 G'' ともに 10^{-1} Pa未満では立体形状が形成できなかったりする場合がある。また、 $G' \geq G''$ である条件を利用することが好ましい。 G' 、 G'' は通常粘弾性測定装置、いわゆるレオメーターで測定することが可能である。またこれら粘弾性特性は変性の過程の中で現れるものであり、変性の全ての過程でこの粘弾性特性を有していてもよいし、一時的にこの粘弾性特性を有する状態を形成するのでもよい。また変性前の液体組成物の G' 、 G'' は上記100分の1以下であることが好ましく、さらに好ましくは1000分の1以下である。

【0020】

本発明で言うミセルは水系溶媒中での順ミセルであっても有機溶媒中での逆ミセルであってもよい。また本発明ではミセルを広義の概念のミセルと定義し、親媒、疎媒の両セグメントを持つことで該当溶媒中で自己集積性の相分離高次構造体を形成する、その構造体をミセルとする。すなわち、例えば有機溶媒であるトルエンに対して溶解するセグメントと溶解しないセグメントを有するブロックポリマーをトルエン中に分散したとき、親媒部分と疎媒部分が相分離した構造体が形成されるが、このようなものも本発明においてはミセルとしてみなす。狭義には順ミセル、逆ミセルとも水の存在を不可欠とする解釈もあるが、本発明においてはそういう立場はとらない。また本発明でいうミセルの形状は、球形であっても楕円状であっても筒状であっても層状であってもよい。

【0021】

また、本発明においては機能物質を両親媒性ブロックポリマーの親和性のある部分が吸着し被覆した構造体、すなわち機能物質被覆構造体も本発明に好適に用いられる。該機能物質被覆構造体も広義にはミセルと考えることができる。本発明にかかる機能物質は固体

、粉体、液状物どのような形態であってもよく、所望の機能を発揮する化合物または組成物を意味する。例えば、除草剤、殺虫剤等の農薬、抗がん剤、抗アレルギー剤、消炎剤等の医薬、また、色材、代表的には顔料あるいは染料をあげることができる。例えば、上記の農薬であれば除草効果を有する活性化合物、殺虫効果を有する活性化合物である。また、上記の医薬であれば、対象の症状を緩和または緩解する化合物である。本発明は機能物質が色材である場合に特に効果的である。前述したような立体物を作製する場合、多色、好ましくはフルカラーでの表現も可能となり、色材を機能物質として用いることは非常に有用性が高い。色材の具体例としては、顔料のような粒状固体、染料化合物などを挙げることができる。

【0022】

色材としては前述したように顔料が例としてあり、無機の無彩色顔料、有機、無機の有色顔料があり、また、無色または淡色の顔料、金属光沢顔料等を使用してもよい。本発明のために、新規に合成した顔料を用いてもよい。以下に例として挙げる。

【0023】

黒色の顔料としては、Raven 1060、(コロニアン・カーボン社製)、Black Pearls L、MOGUL-L、Regal 400R、Regal 660R、Regal 330R (以上、キャボット社製)、Color Black FW1、Printex 140V (以上デグッサ社製)、MA100 (三菱化学社製) 等を挙げることができるが、これらに限定されない。

【0024】

シアン色の顔料としては、C. I. Pigment Blue-1、C. I. Pigment Blue-2、C. I. Pigment Blue-3、C. I. Pigment Blue-15、が挙げられるが、これらに限定されない。

【0025】

マゼンタ色の顔料としては、C. I. Pigment Red-5、C. I. Pigment Red-7、C. I. Pigment Red-12、が挙げられるが、これらに限定されない。

【0026】

黄色の顔料としては、C. I. Pigment Yellow-12、C. I. Pigment Yellow-13、C. I. Pigment Yellow-14、C. I. Pigment Yellow-16、C. I. Pigment Yellow-17、C. I. Pigment Yellow-74、等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0027】

また、本発明には顔料同様に染料を用いることもできる。使用しうる染料は、公知のものでも新規のものでもよく、例えば以下に述べるような直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料、食品用色素の水溶性染料、脂溶性(油溶性)染料又は、分散染料の不溶性色素を用いることができるが、固体化した状態で使用されてもよい。この点では好ましくは、例えば、油溶性染料が使用されえる。

【0028】

例としては、C. I. ソルベントブルー、-33、-38、-42、-45、-53、-65、-67、-70、-104、-114、-115、-135; C. I. ソルベントレッド、-25、-31、-86、-92、-97、-118、-132、-160、-186、-187、-219; C. I. ソルベントイエロー、-1、-49、-62、-74、-79、-82、-83、-89、-90、-120、-121、-151、-153、-154等が挙げられる。

【0029】

水溶性染料も使用することが出来、例としては、C. I. ダイレクトブラック、-17、; C. I. ダイレクトイエロー、-12、-24、; C. I. ダイレクトレッド、-1、-4、-13、; C. I. ダイレクトブルー、-6、-22、-25、; C. I. ダイ

レクトオレンジ, -34, -39, ; C. I. ダイレクトバイオレット, -47, -48 ; C. I. ダイレクトブラウン, -109 ; C. I. ダイレクトグリーン, -59等の直接染料、

C. I. アシッドブラック, -2, -7, ; C. I. アシッドイエロー, -11, -17 ; C. I. アシッドレッド, -1, -6, -8 ; C. I. アシッドブルー, -9, -22, ; C. I. アシッドオレンジ, -7, -19 ; C. I. アシッドバイオレット, -49等の酸性染料、

C. I. リアクティブブラック, -1, -5, ; C. I. リアクティブイエロー, -2, -3 ; C. I. リアクティブレッド, -3, -13, ; C. I. リアクティブブルー, -2, -3 ; C. I. リアクティブオレンジ, -5, -7 ; C. I. リアクティブバイオレット, -1, -4, -5 ; C. I. リアクティブグリーン, -5, -8 ; C. I. リアクティブブラウン, -2, -7等の反応染料；

C. I. ベーシックブラック, -2 ; C. I. ベーシックレッド, -1, -2 ; C. I. ベーシックブルー, -1, -3, -5, ; C. I. ベーシックバイオレット, -7, -14, -27 ; C. I. フードブラック, -1, -2等が挙げられる。なお、これら上記の色材の例は、本発明の組成物に対して特に好ましいものであるが、本発明に使用する色材は上記色材に特に限定されるものではない。

【0030】

機能物質を用いる場合、液体組成物の全質量に対して、0.01～80質量%の範囲で含有させることが好ましい。機能物質を2種以上用いる場合は、その合計量がこの範囲になるように設定することが好ましい。機能物質の量が、0.01質量%以上であれば機能が得られ、80質量%未満であれば好ましい分散性が得られる。好ましい範囲としては0.1質量%から50質量%の範囲である。さらに好ましくは0.3質量%から30質量%の範囲である。本発明において機能物質は両親媒性ブロックポリマーに被覆内包される状態で用いられることが好ましい一形態であるが、必ずしも被覆内包されなくても良い。

【0031】

本発明においては、両親媒性ブロックポリマーが形成するミセル状態を使用することが好ましい使用形態であり、前述したように立体物形成において非常に好ましい作用を発揮するが、色材を含有する複数種の液体組成物を用い多色物の立体イメージングを行うに際し特に好ましく用いられる。すなわち、優れた多色立体イメージング物を提供することが可能である。これまでは多色イメージングを行う際に混色が起きていたり、また混色を防止するために異なる色を重ねる場合、最初の色のところを十分に時間をかけて固化し処理した後でなければ次の色を形成しなければならない等の問題があったが、本発明によれば混色を極めて良好に抑制することが可能となる。光造型の場合、典型的には一色一色浴槽処理を行わなければならないが、液体ジェットのような直接造型プロセスにおいては一色を形成し十分に時間をかけて固化し処理した後、次の色の立体を形成していたが、本発明を用いることにより、特に液体ジェットプロセスにおいて、そのような多くの余分の時間を使用せず混色を改善した多色立体イメージングを行うことが可能となり、好適である。また一方でこのような混色を抑制する効果についてはその粘弾性特性のみでは説明することができないが、数十nmからサブミクロンのミセル均一粒子で色材が形成されていることに関係していると考えられる。

【0032】

本発明では、ブロックポリマー化合物としてポリアルケニルエーテル構造を含むブロックポリマーが好ましく用いられる。特に好ましくはポリビニルエーテル構造を含むブロックポリマーである。本発明に好ましく用いられるポリアルケニルエーテル構造を含むブロックポリマーの合成法は多数報告されているが、青島らによるカチオンリビング重合による方法（ポリマープレタン誌 15巻、1986年 417頁、特開平11-322942号公報）が代表的である。カチオンリビング重合でポリマー合成を行うことにより、ホモポリマーや2成分以上のモノマーからなる共重合体、さらにはブロックポリマー、グラフトポリマー、グラジュエーションポリマー等の様々なポリマーを、長さ（分子量）を正

確に揃えて合成することができる。また、ポリアルケニルエーテルは、その側鎖に様々な官能基を導入することができる。カチオン重合法は、他に HI/I_2 系、 HCl/SnCl_4 系等で行うこともできる。

【0033】

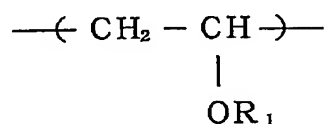
また、ポリアルケニルエーテル構造を含むブロックポリマーの構造は、ビニルエーテルと他のポリマーからなる共重合体であってもよい。

好ましく用いられるポリビニルエーテル構造を含むブロックポリマーは、以下の一般式(1)で表される繰り返し単位構造を持つことが好ましい。

【0034】

【化1】

一般式(1)



【0035】

[式中、 R_1 は炭素数1から18までの直鎖、分岐または環状のアルキル基、または $-(\text{CH}(\text{R}_2) - \text{CH}(\text{R}_3) - \text{O})_1 - \text{R}_4$ もしくは $-(\text{CH}_2)_m - (\text{O})_n - \text{R}_4$ から選ばれる。1及びmはそれぞれ独立に1から12の整数から選ばれ、nは0または1である。また R_2 、 R_3 はそれぞれ独立に水素原子もしくは CH_3 である。 R_4 は水素原子、炭素数1から6までの直鎖、分岐または環状のアルキル基、 $-\text{Ph}$ 、 $-\text{Pyr}$ 、 $-\text{Ph}-\text{Ph}$ 、 $-\text{Ph}-\text{Pyr}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CHO}$ 、 $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{COOR}_5$ からなり、 R_4 が水素原子以外である場合、炭素原子上の水素原子は、炭素数1から4の直鎖または分岐のアルキル基またはF、Cl、Br、カルボン酸、カルボン酸塩と、また芳香環中の炭素原子は窒素原子とそれぞれ置換することができる。 R_5 は水素原子または炭素数1から5のアルキル基である。]

【0036】

なお、上記の $-\text{Ph}$ はフェニル基、 $-\text{Pyr}$ はピリジル基、 $-\text{Ph}-\text{Ph}$ はビフェニル基、 $-\text{Ph}-\text{Pyr}$ はピリジルフエニル基をそれぞれ表す。ピリジル基、ビフェニル基およびピリジルフエニル基については、可能な位置異性体のいずれのものであってもよい。

【0037】

両親媒性のブロックポリマーは、例えば、上記一般式(1)の繰り返し単位構造から、疎水性のブロックセグメントと親水性のブロックセグメントを選択、合成することにより得ることができる。また、グラフトポリマーの場合、例えば疎水性のポリマーセグメントを親水性のポリマーにグラフト結合させることにより両親媒性のポリマーを得ることができる。

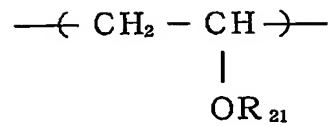
【0038】

親水性ブロックセグメントの具体的繰り返し単位の例としては、以下の一般式(2)で表される繰り返し単位構造を持つことが好ましい。

【0039】

【化2】

一般式 (2)



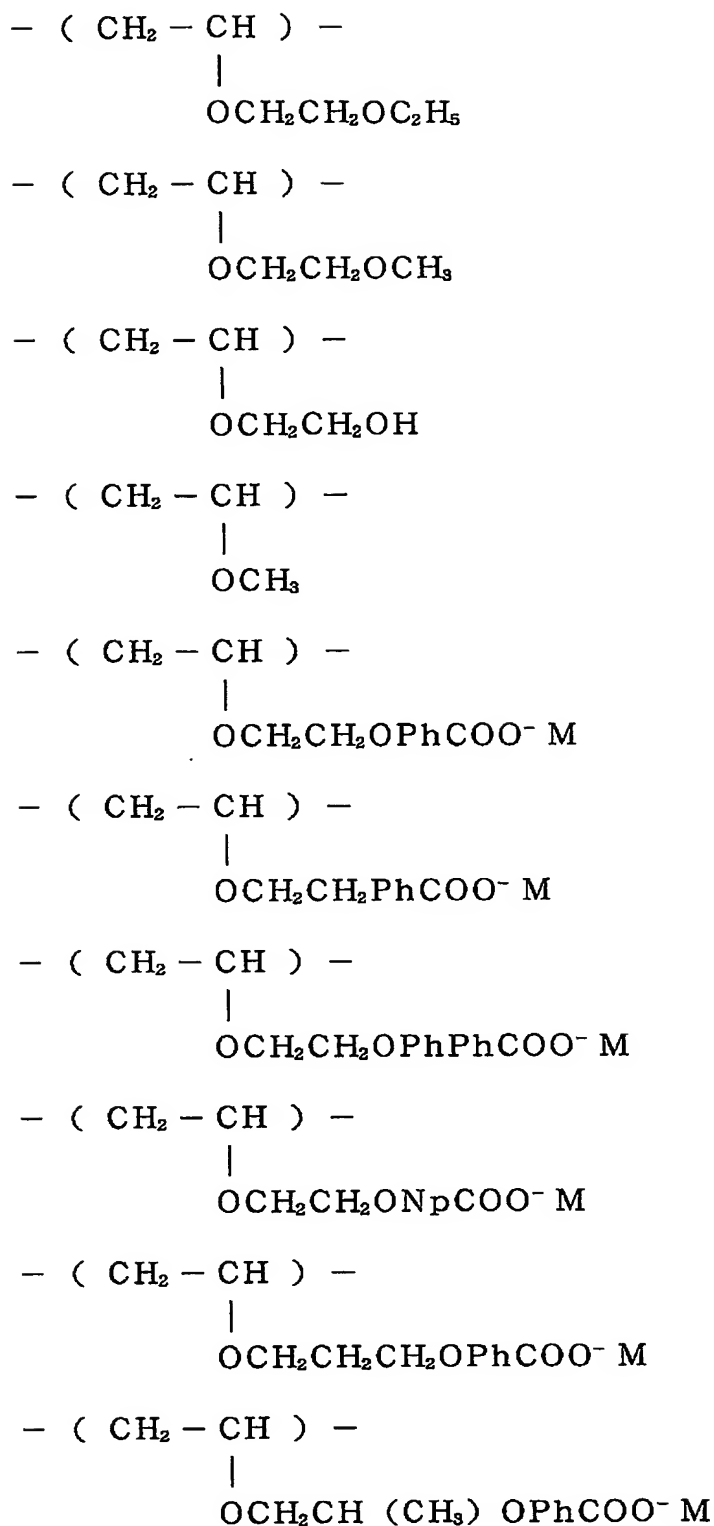
【0040】

[式中、 R_{21} は $-(\text{CH}(\text{R}_2) - \text{CH}(\text{R}_3) - \text{O})_1 - \text{R}_4$ もしくは $-(\text{CH}_2)_m - (\text{O})_n - \text{R}_4$ から選ばれる。1 及び m はそれぞれ独立に 1 から 12 の整数から選ばれる、n は 0 または 1 である。また R_2 、 R_3 はそれぞれ独立に水素原子もしくは CH_3 である。 R_4 は水素原子、炭素数 1 から 6 までの直鎖、分岐または環状のアルキル基、脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸、カルボン酸塩である。]

親水性ブロックセグメントの具体的繰り返し単位の好ましい例としては以下のものが挙げられる。

【0041】

【化3】



【0042】

(Phは、1, 4-フェニレンまたは1, 3-フェニレンを表す。Npは、2, 6-ナフチレンまたは1, 4-ナフチレンまたは1, 5-ナフチレンを表す。Mは単価または多価のカチオンを表し、多価の場合カウンターアニオンもそれに対応する形となる。)

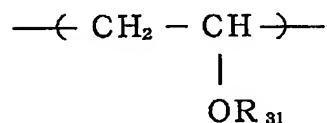
【0043】

疎水性ブロックセグメントの具体的繰り返し単位の例としては、以下の一般式 (3) で表される繰り返し単位構造を持つことが好ましい。

【0044】

【化4】

一般式 (3)



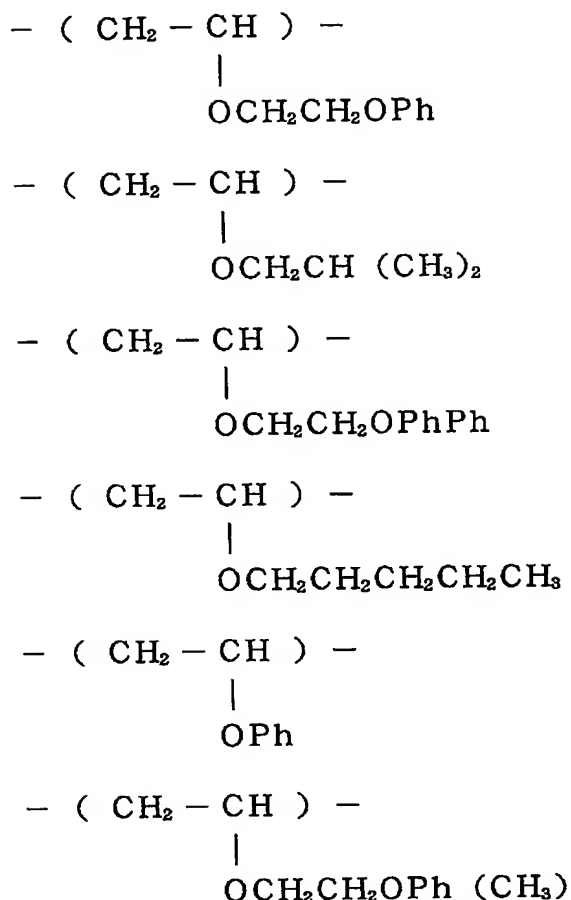
【0045】

[式中、 R_{31} は炭素数1から18までの直鎖、分岐または環状のアルキル基、または $-(\text{CH}(\text{R}_2)-\text{CH}(\text{R}_3)-\text{O})_1-\text{R}_4$ もしくは $-(\text{CH}_2)_m-(\text{O})_n-\text{R}_4$ から選ばれる。1及びmはそれぞれ独立に1から12の整数から選ばれ、nは0または1である。また R_2 、 R_3 はそれぞれ独立に水素原子もしくは CH_3 である。 R_4 は炭素数2から6までの直鎖、分岐または環状のアルキル基、 $-\text{Ph}$ 、 $-\text{Pyr}$ 、 $-\text{Ph}-\text{Ph}$ 、 $-\text{Ph}-\text{Pyr}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CHO}$ 、 $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{COOR}_5$ からなり、 R_4 の炭素原子上の水素原子は、炭素数1から4の直鎖または分岐のアルキル基またはF、Cl、Brと、また芳香環中の炭素原子は窒素原子とそれぞれ置換することができる。 R_5 は炭素数1から5のアルキル基である。]

疎水性ブロックセグメントの具体的繰り返し単位の好ましい例としては以下のものが挙げられる。

【0046】

【化5】



【0047】

(Phは、1, 4-フェニレンまたは1, 3-フェニレンを表す。Npは、2, 6-ナフチレンまたは1, 4-ナフチレンまたは1, 5-ナフチレンを表す。)

【0048】

本発明で用いられるブロックポリマーの分子量分布Mw (重量平均分子量) / Mn (数平均分子量) は2.0以下であることが好ましい。更に好ましくは1.6以下であり、更に好ましくは1.3以下である。さらに好ましくは1.2以下である。

【0049】

本発明で用いられるブロックポリマーあるいはグラフトポリマーの数平均分子量Mnは200以上である。好ましくは3000以上であり、100万を超えないほうが良い。数平均分子量が200以上であれば、機能物質の分散安定性が好ましい。本発明のポリマーの数平均分子量、重量平均分子量は、体積排除クロマトグラフィー (別名 ゲルパーミエーションクロマトグラフィー / GPC) で測定することが可能である。

【0050】

本発明における液体組成物中に含有されるブロックポリマーまたはグラフトポリマーの含有量は、0.1質量%以上90質量%以下で、好ましくは1質量%以上50質量%であり、0.1質量%以上であれば、液体組成物中での機能物質の分散または溶解状態が十分であり、90質量%未満であれば、適した粘度となるため好ましい。

【0051】

また、本発明における液体組成物は液媒体を含有する。本発明における液体組成物に含まれる液媒体は、特に限定されないが、液体組成物に含まれる成分を溶解、懸濁または分

散できる液媒体を意味する。本発明では、直鎖、分岐鎖、環状の各種脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、複素芳香族炭化水素などの非水溶性有機溶剤、水溶性有機溶剤、水などが液媒体として使用でき、もちろんそれらの混合溶媒を使用することも可能である。

【0052】

本発明における液体組成物に用いられる水系の液媒体としては、水あるいは、水と水溶性有機溶剤からなる水性液媒体である。

水溶性有機溶剤の例としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールエーテル類、N-メチル-2-ピロリドン、置換ピロリドン、トリエタノールアミン等の含窒素溶媒等を挙げることができる。また、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等の一価アルコール類を用いることもできる。また水溶性の重合性化合物を含有させることもできる。ヒドロキシエチルアクリル酸、ヒドロキシエチルメタクリル酸やスチレンスルホン酸等が挙げられる。架橋剤を同時に用いることもできる。必要に応じて以上挙げたものを2種以上組み合わせ用いることができる。

【0053】

本発明における液体組成物に用いられる有機系の液媒体としては、例えば、トルエン、ヘキサン、ヘプタン、ノナン、酢酸エステル類、また、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等の一価アルコール類を用いることもでき、メタクリル酸エステル類、アクリル酸エステル類、スチレン等が挙げられる。架橋剤を同時に用いることもできる。必要に応じてその2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0054】

本発明における液体組成物に用いられる液媒体の含有量は、0.9質量%以上99質量%以下の範囲から選択でき、好ましくは10質量%以上99質量%以下である。0.9質量%以上であれば、組成物としての粘性が好ましく、99質量%未満であればポリマーの機能が発揮できる。

【0055】

また、本発明に特徴的に使用されるブロックポリマーとしては、必要に応じて2種以上の両親媒性ポリマーを組み合わせ同一液体組成物中に用いることもできる。

液体組成物に含有される機能物質は、外的環境から攻撃による変性を抑制するため（典型的には耐候性を向上するため）ブロックポリマーまたはグラフトポリマーに内包されていることが好ましい。自己集積構造を形成することにより機能物質を容易に内包することができる点でブロックポリマーまたはグラフトポリマーは効果的である。また、分散安定性向上、包接性向上のためにはブロックポリマーまたはグラフトの分子運動性がよりフレキシブルであることが機能性物質表面と物理的に絡まり親和しやすい点を有しているため好ましい。さらには後に詳述するように記録媒体上で被覆層を形成しやすい点でもフレキシブルであることが好ましい。このためにはブロックポリマーの主鎖のガラス転移温度 T_g は、好ましくは20℃以下であり、より好ましくは0℃以下であり、さらに好ましくは-20℃以下である。この点でもポリビニルエーテル構造を有するポリマーは、ガラス転移点が低く、フレキシブルな特性を有するため、好ましく用いられる。この意味でもポリビニルエーテル繰り返し単位構造を有するブロックポリマーを使用することが好ましい。

【0056】

本発明の液体組成物中で機能物質は好ましくは内包されている。内包状態は、例えば、ブロックポリマーまたはグラフトポリマーが形成する水中でのミセルに、水に不溶の有機溶媒中に色材を溶解させたものを添加し、その後有機溶媒を留去することにより形成することが出来る。そのほかに有機溶剤中にブロックポリマーまたはグラフトポリマーと色材を共に溶解させた状態から、水系の溶媒中に転相することにより包接状態を形成し、残存する有機溶媒を留去することにより形成することも可能である。内包状態の確認は、各種

電子顕微鏡、X線回折等の機器分析により実施することが可能である。また、ミセル状態の包接の場合、ミセル崩壊条件で色材が溶媒からポリマーと別々に分離することで内包状態を間接的に確認することが出来る。

【0057】

以上説明したように、ブロックポリマーまたはグラフトポリマーがミセル状態を形成することが好ましく、そのためにも、本発明に用いられるブロックポリマーまたはグラフトポリマーとしては両親媒性のものが効果的である。ブロックポリマーまたはグラフトポリマーはこの意味でより好ましくはイオン性の繰り返し単位構造を有するポリマーセグメントを有することが好ましい。本発明においては分散の安定性、機能物質の内包、粘性等の諸特性の上からブロックポリマーを用いることが好ましい。

【0058】

液体組成物に含有されている機能物質の中で、ブロックポリマーまたはグラフトポリマーに内包されている機能物質の割合は、機能物質の全量に対して好ましくは90質量%以上、より好ましくは95質量%以上、さらには98質量%以上が好ましい。この量比に関しても各種電子顕微鏡、X線回折等の機器分析、色材の場合は発色濃度分析等により、また、前記した間接法によっても観測することが可能である。

また、本発明の液体組成物には上記以外の、例えば酸化防止剤、粘度調整剤、紫外線吸収剤、界面活性剤、防かび剤等の各種調整剤や添加物を含有させることも可能である。

【0059】

また、本発明では、複数種の液体組成物を組み合わせて立体物を造型することも可能である。前述したように多色の立体イメージングはその例であるが、色種のみでない特性の異なる複数種の層からなる3次元構造物を作成することも可能である。例えば弾性率あるいは強度の異なる層を交互に重層的に立体物を形成し、強弾性率だが耐衝撃性も優れている等の必ずしも整合しない特性の両立する立体物を作成することもでき、また多色の立体物を作成したりすることもできる。このような複数種の液体組成物を用いた3次元パターンを形成する際、本発明のブロックポリマーを含有する複数種の液体組成物を用いるとき、少なくとも一つを水系液体組成物を用い、他の少なくとも一つを油性の液体組成物を用いれば、2液の混合（2色であれば混色）が改善された立体物を作成できる点で好ましい。2種のブロックポリマーを含有する液体組成物を必ずしも用いなくてもよく、複数種のうち一種のみブロックポリマーを含有する液体組成物であってもよい。

【0060】

本発明においては、前述してきた液体組成物を変性し立体物を作成するが、変性のトリガーとなる何らかの刺激を与えることで変性を促し、液体組成物を固化し立体物を作成する。本発明のポリマー含有組成物は、種々の刺激に応答してその状態（特性）を変化させることが可能である。本発明では、「刺激」としては、温度の変化；電場の印加；紫外線、可視光線または赤外線のような光（電磁波）への暴露；組成物のpHの変化；化学物質の添加；および組成物の濃度変化などを挙げることができる。これらを組み合わせて用いることも好ましい。

【0061】

次に、図1に本発明の3次元構造物の3次元パターン形成方法の具体的な例を挙げる。図1は液体ジェット法による3次元パターン形成方法を表している。1、2は模式的に示した液体ジェットデバイスである。液体ジェットは基本構造はデジタルプリンティング技術のインクジェットと同様デバイスであり、3で示した駆動デバイスで液体を飛翔させパターン形成する技術である。駆動デバイス3としては、サーマルジェットあるいはピエゾジェットが代表的である。オンデマンドの駆動を行わないコンティニュアスの液体ジェットデバイスであっても一向に構わない。4は液体供給路であり、5が液体吐出口であり、6は立体物を形成させる基板である。

【0062】

具体的な3次元パターン形成方法としては、液体ジェットデバイス1、2を保温型の液体ジェットデバイスとして用いる。液体組成物としては二つの組成物を用いる。一つは前

述のブロックポリマー含有青色顔料内包液体組成物で、かつ60℃以下の温度で、それ以上の温度に比べ該液体組成物が3000倍増粘性、増弾性する液体組成物を用いる。もう一つはブロックポリマー含有黄色顔料内包液体組成物で、かつ60℃以下の温度で、それ以上の温度に比べ該液体組成物が4000倍増粘性、増弾性する液体組成物を用いる。まず80℃に保温した液体ジェットデバイス1のヘッドから前者の青色液体組成物を所望のパターンで吐出し、吐出後基板に着弾する前後で温度低下に伴い増粘性、増弾性し、一次固化し3次元基本パターンを形成する。その間7の電磁波、典型的には紫外光を照射しづけポリマーの架橋固化を完了させていく。時間をおかず液体ジェットデバイス2のヘッドで、デバイス1のヘッドと同様に黄色液体組成物をパターン形成する。このように本発明で特徴的なブロックポリマーを用いるため立体物は容易に形成され、また混色は著しく改善される。このように本発明の特徴を効果的に現出するために熱刺激と電磁波刺激の複数の刺激応答性を組み合わせて行うことも好ましい。具体的には前述したように一方の刺激は非接触で実施できる点で電磁波刺激であることが好ましい。しかし本発明は少なくとも1種の刺激による変性を用いていけばよく、複数種の変性を行うことが必須とされるわけではない。

【0063】

また、本発明は3次元パターンである、マイクロメカニクスデバイス、半導体デバイス、TFT、有機EL等の表示デバイス作成方法にも適用できる。

【0064】

図2に、液体ジェット記録装置の概略的機能図を示す。50は液体ジェット記録装置20の中央処理ユニット(CPU)である。CPU50を制御するためのプログラムは、プログラムメモリ66に記憶されていてもよいし、あるいはいわゆるファームウェアとしてEEPROM(不図示)等の記憶手段に記憶されていてもよい。液体ジェット記録装置は、記録データ作成手段(不図示、コンピュータなど)から、プログラムメモリ66に記録データを受容する。記録データは、記録すべき立体の情報そのものでもよいし、それら情報の圧縮されたものでもよいし、または符号化された情報であってもよい。圧縮または符号化された情報を処理する場合には、CPU50に伸長または展開を行わせて記録すべき画像あるいは文字の情報を得ることができる。Xエンコーダ62(例えば、X方向または主走査方向に関する)およびYエンコーダ64(例えば、Y方向または副走査方向に関する)を設けて、被記録媒体となる基板に対するヘッドの相対位置をCPU50に通知することができる。

【0065】

CPU50は、プログラムメモリ66、Xエンコーダ62およびYエンコーダ64の情報に基づいて、立体像を記録するための信号をXモータ駆動回路52、Yモータ駆動回路54およびヘッド駆動回路60に送信する。Xモータ駆動回路52はX方向駆動モータ56を、Yモータ駆動回路54はY方向駆動モータ58をそれぞれ駆動し、ヘッド70を基板に対して相対的に移動させ、記録位置に移動させる。ヘッド駆動回路60は、ヘッド70が記録位置に移動した時点で、各種液体組成物の吐出のための信号をヘッド70に送信し、記録を行う。ヘッド70は、単種の液体組成物を吐出するためのものであってもよいし、複数種の液体組成物を吐出するためのものであってもよい。

【実施例1】

【0066】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

<用いたブロックポリマー1>

イソブチルビニルエーテル(IBE:Aブロック)と2-(2-エトキシエチル)オキシエチルビニルエーテル(EOEOVE:Bブロック)と4-(2-ビニルオキシ)エトキシ安息香酸エチル(VEOE t PhCOOE t:Cブロック)からなるトリブロックポリマーの合成。

【0067】

三方活栓を取り付けたガラス容器内を窒素置換した後、窒素ガス雰囲気下250℃に加熱し吸着水を除去した。系を室温に戻した後、IBVE 12 mmol (ミリモル)、酢酸エチル 16 mmol、1-イソブトキシエチルアセテート 0.05 mmol、及びトルエン 11 ml を加え、反応系を冷却した。系内温度が0℃に達したところでエチルアルミニウムセスキクロリド (ジエチルアルミニウムクロリドとエチルアルミニウムジクロリドとの等モル混合物) を 0.2 mmol 加え重合を開始した。分子量を時分割に分子ふるいカラムクロマトグラフィー (GPC) を用いてモニタリングし、Aブロックの重合の完了を確認した。

【0068】

次いで、Bブロックのモノマーを 18 mmol 添加し、重合を続行した。GPCを用いるモニタリングによって、Bブロックの重合の完了を確認した後、10 mmol のCブロック成分のトルエン溶液を添加して、重合を続行した。20時間後、重合反応を停止した。重合反応の停止は、系内に 0.3 質量%のアンモニア/メタノール水溶液を加えて行った。反応混合物溶液をジクロロメタンにて希釈し、0.6 M塩酸で3回、次いで蒸留水で3回洗浄した。得られた有機相をエバポレーターで濃縮・乾固したものを真空乾燥させたものを、セルロースの半透膜を用いてメタノール溶媒中透析を繰り返し行い、モノマー性化合物を除去し、目的物であるトリブロックポリマーを得た。化合物の同定は、NMRおよびGPCを用いて行った。 $M_n=50600$ 、 $M_w/M_n=1.34$ であった。重合比はA:B:C=200:300:30であった。

【0069】

さらにここで得られたブロックポリマーをジメチルフォルムアミドと水酸化ナトリウム水混合溶液中で加水分解し、Cブロック成分が加水分解され、ナトリウム塩化されたトリブロックポリマーを得た。化合物の同定は、NMRおよびGPCを用いて行った。

さらに水分散液中で 0.1 Nの塩酸で中和してC成分がフリーのカルボン酸になったトリブロックポリマーを得た。化合物の同定は、NMRおよびGPCを用いて行った。

【0070】

<用いたブロックポリマー2>

ブロックポリマー1のBセグメントのモノマーに2モル%の2-ビニルオキシエチルメタクリレートを共重合してブロックポリマー2を得た。

【0071】

<液体組成物>

上記で得たカルボン酸塩型のブロックポリマー1を100質量部とオイルブルーN (C. I. Solvent Blue-14、アルドリッチ社製) 20質量部をTHF 250質量部とエチレングリコール 80重量部に共溶解し、蒸留水 1000質量部を用いて水相へ変換し、水を減圧留去し液量を半分にし、液体組成物(1)を得た。室温で10日間放置したが、分離沈殿しなかった。

【0072】

液体組成物(1)を得たと同様に、色材をC. I. ピグメント ブルー-15:3に変えて液体組成物(2)を調整した。室温で10日間放置したが、分離沈殿しなかった。

【0073】

さらに色材を黄色油溶染料 (VALIFAST YELLOW 3108、オリエント化学工業社製) を用い、前記液体組成物(1)と同様に液体組成物(3)を調整した。室温で10日間放置したが、分離沈殿しなかった。

【0074】

上で得たカルボン酸塩型のブロックポリマー2を用い、色材として黄色油溶染料 (VALIFAST YELLOW 3108、オリエント化学工業社製) を用い、光重合開始剤 (イルガキュア 184、チバガイギー社製) を3質量部加え、前記液体組成物(1)と同様に液体組成物(4)を調整した。

【0075】

液体組成物(1)~(4)のそれぞれの80℃および0℃でのG'、G''を下記の表1

に示す。測定はレオロジカ社製、レオメーターDAR100で行った。測定は1Hzの正弦波振動を与えることで行った。

【0076】

【表1】

表 1

	80℃		0℃	
	G' (Pa)	G'' (Pa)	G' (Pa)	G'' (Pa)
液晶組成物 (1)	0.012	0.009	8142	1320
液晶組成物 (2)	0.008	0.010	12290	4578
液晶組成物 (3)	0.010	0.009	9788	5544
液晶組成物 (4)	0.010	0.010	10234	2320

【0077】

80℃で液体組成物(1)～(4)をそれぞれ希塩酸でpH2に調整したところ、着色ミセル粒子が沈殿した。遠心分離して粒子を除いた上澄み液は無色であった。このインク組成物と前記消色した水相の λ_{max} における強度比による濃度比は、上澄み液の吸光度は検出限界以下であった。このことから色材はブロックポリマーミセル中に完全に内包されていたことがわかった。

【0078】

<立体物の作成>

インクジェットプリンター(BJC-800J、キヤノン社製)のヘッド部分にヒーターを装着し、熱電対を用いてヘッド部分を80℃±4℃の範囲にコントロールした。またカバーを取り外しヘッドから、被記録媒体であるシランカップリング剤をコーティングした厚み0.3mmのステンレス基板を、20mmの距離をとって配置した。基板は0℃に保持した。インクタンクに上記液体組成物(4)を1mm×5mmの領域全域に2500回記録を、約2mW/cm²、中心波長365nmの紫外線を時間デューティ4%、0.1Hzで照射しつつ行なって立体物Aを作製した。得られた立体物Aは平均幅1.2mm、平均長さ5.45mm、平均高さ9.55mmであった。

【0079】

また液体組成物(1)を用いて上記と同様に立体物Bを作成したところ、得られた立体物は平均幅1.26mm、平均長さ5.99mm、平均高さ7.55mmであった。この立体物のG'とG''を前記した方法により測定したところ、それぞれ18442Pa、8541Paであった。

【0080】

また、液体組成物(2)、(3)を用いて液体組成物(1)のときと同様に立体物C、Dを作成したが同様の立体物を作成できた。

立体物Bの作成後すぐ、その直上に同じパターンで液体組成物(4)を重ねた立体物を作成した。得られた立体物の寸法は、平均幅1.23mm、平均長さ5.67mm、平均高さ18.44mmであった。青色と黄色の混色はほとんど見られなかった。最も混色している個所の混色厚みが0.05mm以下であった。

【比較例 1】

【0081】

水およびアクリル酸、2-ヒドロキシエチルアクリレートを質量比で68対12対20（それぞれ質量部）で混合し、これに光重合開始剤（イルガキュア184、チバガイギー社製）を1質量部、C. I. ダイレクトイエロー12を3質量部それぞれ外添し液体組成物 α を調整した。また色材をC. I. ダイレクトレッド1に変えた液体組成物 β も同様に調整した。先の実施例と同様に液体組成物 α と β を用いて2色立体物を作成したが、黄色と赤色の混色が激しく全体がオレンジ色となった。

【産業上の利用可能性】

【0082】

本発明の3次元構造体の製造方法および製造装置によれば、ブロックポリマーと液媒体を含有する液体組成物を変性することにより、3次元構造体を容易に製造することができるので、マイクロメカニクスを利用したデバイス、半導体や表示素子に用いるアクティブデバイスの作成における立体的な3次元のパターンを形成する方法として利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0083】

【図1】本発明における液体ジェット法による3次元パターン形成方法を示す概略図である。

【図2】液体ジェット記録装置の構成を示すブロック図である。

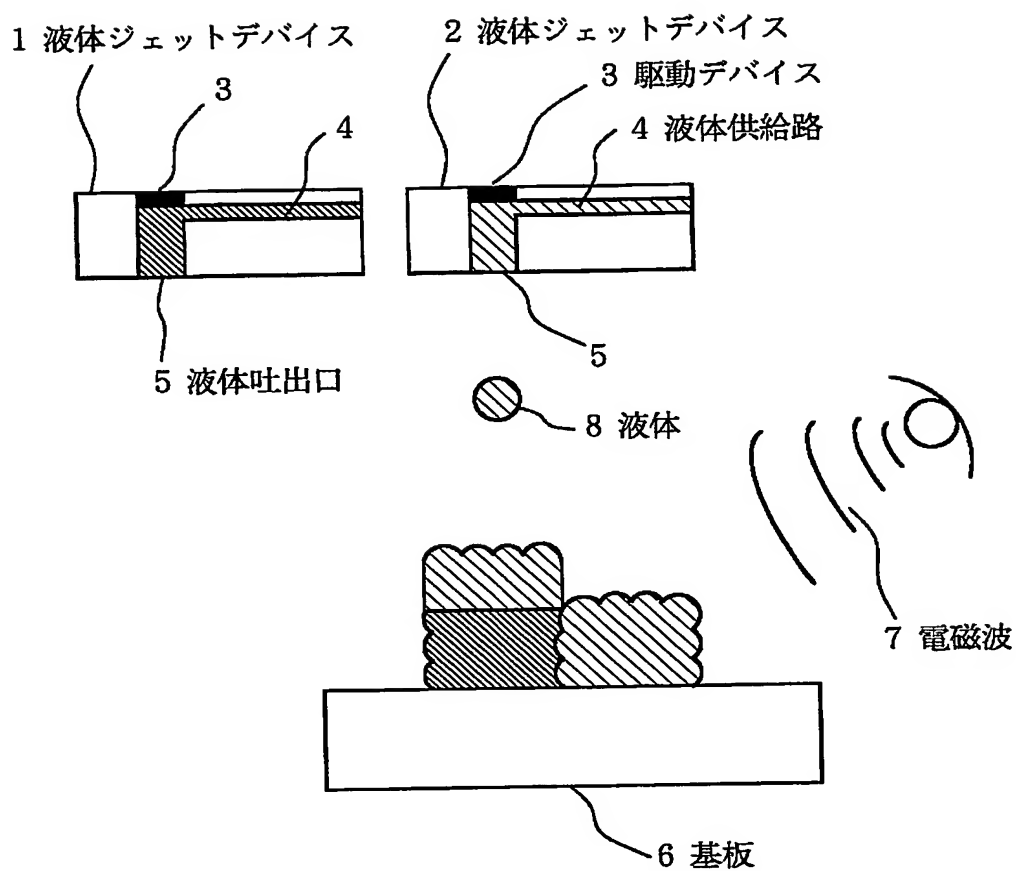
【符号の説明】

【0084】

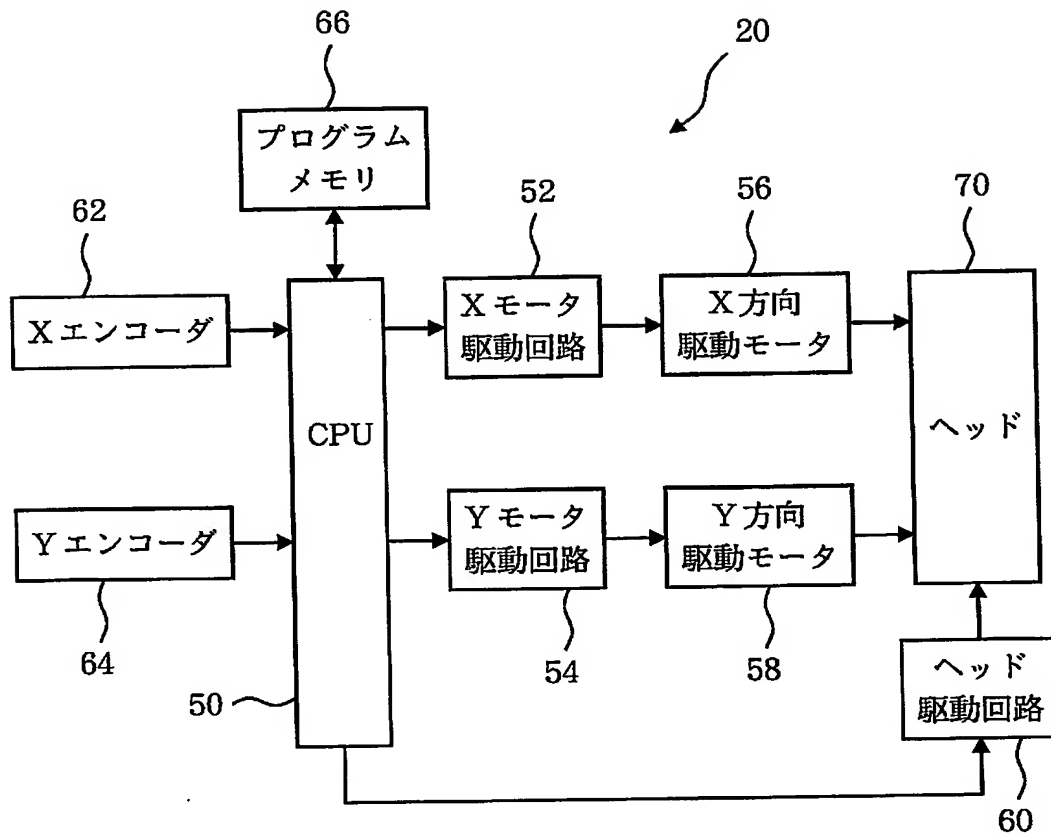
- 20 液体ジェット記録装置
- 50 CPU
- 52 Xモータ駆動回路
- 54 Yモータ駆動回路
- 56 X方向駆動モータ
- 58 Y方向駆動モータ
- 60 ヘッド駆動回路
- 62 Xエンコーダ
- 64 Yエンコーダ
- 66 プログラムメモリ
- 70 ヘッド

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 3次元構造体を容易に製造する方法を提供する。

【解決手段】 3次元構造体の製造方法であって、ブロックポリマーと液媒体を含有する液体組成物を用意する工程と、前記液体組成物に刺激を与えて前記ブロックポリマーを変性することにより3次元構造体を形成する工程とを有する3次元構造体の製造方法。液体組成物を飛翔させて前記3次元構造体を形成する工程を更に有する。ブロックポリマーを変性させた後に、前記液体組成物を固化する工程を更に有する。ブロックポリマーは両親媒性であり、かつミセルを形成する。ブロックポリマーにより機能性物質が内包されている。ブロックポリマーが、アルケニルエーテルからなるモノマー単位の繰り返し構造を有する。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 1 8 8 7 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 0 0 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号

氏 名

キャノン株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001312

International filing date: 25 January 2005 (25.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-018877
Filing date: 27 January 2004 (27.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 10 March 2005 (10.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse